

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-072416

(43)Date of publication of application : 21.03.2001

(51)Int.Cl.

C01G 21/00
C01B 13/32
C01G 25/00
C07F 7/24
H01B 3/12

(21)Application number : 11-248733

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 02.09.1999

(72)Inventor : MAKI KAZUMASA
FUJITA SATOSHI
SOYAMA NOBUYUKI

(54) RAW MATERIAL SOLUTION FOR FORMING PEROVSKITE-TYPE OXIDE THIN FILM, METHOD FOR FORMING PEROVSKITE-TYPE OXIDE THIN FILM AND PEROVSKITE-TYPE OXIDE THIN FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a solution having high aging stability and oxidation property of formed film and free from striation defect after coating by including a silicone in a raw material solution for forming a perovskite-type oxide thin film containing Pb.

SOLUTION: A silicone is added to a solution of a raw material for forming a Pb-containing perovskite-type oxide thin film (e.g. lead titanate zirconate thin film). The silicone is preferably one or more oils selected from dimethyl silicone oil, methyl phenyl silicone oil and methyl hydrogen silicone oil and its content is $\leq 1,000$ ppm, preferably 1-100 ppm. The solvent for the oxide material is ethanol, acetone, dimethyl ether, etc., the raw material is doped with a doping element such as Ca, Sr and Ba at an atomic ratio of about ≤ 0.1 and acetylacetone, etc., are used as a stabilizer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-72416

(P2001-72416A)

(43) 公開日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(51) IntCl ⁷	識別記号	FI	テロノ [*] (参考)
C01G 21/00		C01G 21/00	4G042
C01B 13/32		C01B 13/32	4G048
C01G 25/00		C01G 25/00	4H049
C07F 7/24		C07F 7/24	5G303
H01B 3/12	301	H01B 3/12	301

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 9 ID)

(21) 出願番号 特願平11-248733

(71) 出願人 00006284

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(22) 出願日 平成11年9月2日 (1999.9.2)

(72) 発明者 牧 一誠

兵庫県三田市テクノパーク12-6 三菱マ

テリアル株式会社三田工場内

(73) 発明者 藤田 哲史

兵庫県三田市テクノパーク12-6 三菱マ

テリアル株式会社三田工場内

(74) 代理人 100066911

弁理士 黒野 剛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液、ペロブスカイト型酸化物薄膜の形成方法及びペロブスカイト型酸化物薄膜

(57) 【要約】

【課題】 経時安定性、成膜後の酸化物特性が良好である上に、特に塗布後のストリーションの問題のないペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液と、この原料溶液を用いるペロブスカイト型酸化物薄膜の形成方法及びペロブスカイト型酸化物薄膜を提供する。

【解決手段】 Pbを含有するペロブスカイト型酸化物薄膜を成膜するための原料溶液において、該溶液中にシリコンを含有するペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液。この原料溶液を基板に塗布した後、焼成するペロブスカイト型酸化物薄膜の形成方法。この方法で形成されたペロブスカイト型酸化物薄膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Pbを含有するペロブスカイト型酸化物薄膜を成膜するための原料溶液において、該溶液中にシリコンを含有することを特徴とするペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液。

【請求項2】 請求項1において、各成分金属又は2以上の成分金属を含む金属化合物、その部分加水分解物並びにその部分重縮合物よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の金属化合物を有機溶媒又は無機溶媒中に含有する溶液からなることを特徴とするペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液。

【請求項3】 請求項1又は2において、シリコンがジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル及びメチル水素シリコンオイルよりなる群から選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とするペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液。

【請求項4】 請求項3において、シリコンがポリジメチルシロキサン及び/又はジメチルシロキサンであることを特徴とするペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液。

【請求項5】 請求項3において、シリコンがポリアルキレンオキシド変性シリコン、極性シリコン、ヒドロキシタイプシリコン、カチオンタイプシリコン及び両性タイプシリコンよりなる群から選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とするペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液。

【請求項6】 請求項5において、シリコンがポリアルキレンオキシド変性シリコンであることを特徴とするペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれか1項において、シリコンの含有量が1000ppm以下であることを特徴とするペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液。

【請求項8】 請求項1ないし7のいずれか1項において、PbとZr及び/又はTiを含有するペロブスカイト型酸化物薄膜を成膜するための原料溶液であることを特徴とするペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液。

【請求項9】 請求項1ないし8のいずれか1項に記載される原料溶液を基板に塗布した後、焼成することを特徴とするペロブスカイト型酸化物薄膜の形成方法。

【請求項10】 請求項9の方法で形成されたペロブスカイト型酸化物薄膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気的及び/又は光学的性質により各種の誘電体デバイスへの応用が期待できる金属酸化物系のペロブスカイト型酸化物薄膜を、ソルゲル法等により形成するためのPbを含有するペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液、このペロブ

スカイト型酸化物薄膜の形成方法及びペロブスカイト型酸化物薄膜に関する。

【0002】

【従来の技術】金属酸化物薄膜、特にチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)及びそれにランタンをドーブした(PLZT: $Pb_{1-x}La_xTi_{1-y}Zr_yO_3$)はその高い誘電率、優れた強誘電特性から種々の誘電体デバイスへの応用が期待されている。これらの金属酸化物薄膜の成膜法としては、スパッタリング法、MOCVD法などがあるが、比較的安価で簡単に薄膜を作製する手法として、有機金属溶液を基板に塗布するソルゲル法がある。

【0003】ソルゲル法は、原料となる各成分金属の加水分解性の化合物、その部分加水分解物及び/又はその部分重縮合物を含有する原料溶液を基板に塗布し、変換を乾燥させた後、例えば空气中で約400°Cに加熱して金属酸化物の膜を形成し、さらにその金属酸化物の結晶化温度以上(例えば、約700°C)で焼成して膜を結晶化させることにより強誘電体薄膜を成膜する方法である。

【0004】このソルゲル法に似た方法として、有機金属分解(MOD)法がある。MOD法では、熱分解性の有機金属化合物、例えば、金属のβ-ジケトン錯体(例えば、金属アセチラセトネート)やカルボン酸塩(例えば、酢酸塩)を含有する原料溶液を基板に塗布し、例えば空气中又は含酸素雰囲気中等で加熱して、塗膜中の溶媒の蒸発及び金属化合物の熱分解を生じさせて金属酸化物の膜を形成し、さらに結晶化温度以上で焼成して膜を結晶化させる。従って、原料化合物の種類が異なるだけで、成膜操作はソルゲル法とほぼ同様である。

【0005】このようにソルゲル法とMOD法は成膜操作が同じであるので、両者を併用した方法も可能である。即ち、原料溶液が加水分解性の金属化合物と熱分解性の金属化合物の両方を含有していてもよく、その場合には塗膜の加熱中に原料化合物の加水分解と熱分解が起こり、金属酸化物が生成する。

【0006】従って、以下において、ソルゲル法、MOD法、及びこれらを併用した方法を包摂して「ソルゲル法等」と称す。

【0007】ソルゲル法等は、安価かつ簡便で装置に適しているという利点に加えて、膜の組成制御が容易で、成膜厚みが比較的均一であるという優れた特長を有する。従って、比較的平坦な基板上に強誘電体薄膜を形成するのに最も有利な成膜法であると言える。

【0008】このソルゲル法等の有機金属原料としては金属アルコキシド又は有機酸塩が一般に使用されている。また、これらの有機金属原料を溶解する溶媒としては、アルコール、カルボン酸、エステル、ケトン、エーテル、シクロアルカン、芳香族系溶媒等の有機溶媒があるが、水溶液等の無機溶媒でも良い。また、溶液中の金

原料を安定化させるために、β-ジケトン類、ケトン酸類、ケトン酸のメチル、プロピル、ブチル等の低級アルキルエステル類、オキシ酸類、オキシ酸類の低級アルキルエステル類、オキシトロン類、α-アミノ酸類、アルコールアミン類等の安定化剤を配合する場合もある。

【0009】これらの溶媒及び安定化剤の重要な選択基準として、原料溶液塗布後のストリエーションの有無が挙げられる。原料溶液の経時安定性、成膜後の酸化物特性（例えばボイドが無く緻密化されていること、クラックが生じないこと、低温で結晶化すること、表面モフォロジーが良好である等）が良好な原料溶液であっても、ストリエーションが生じるために薄膜形成用原料として用い得ない場合があり、また、限定されたスピン条件で塗布する必要があるために、工業生産に不適当である場合がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の実情に鑑みてなされたものであって、経時安定性、成膜後の酸化物特性が良好である上に、特に塗布後のストリエーションの問題のないペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液と、この原料溶液を用いるペロブスカイト型酸化物薄膜の形成方法及びペロブスカイト型酸化物薄膜を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明のペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液は、Pbを含有するペロブスカイト型酸化物薄膜を成膜するための原料溶液において、該溶液中にシリコンを含有することを特徴とする。

【0012】即ち、本発明者は、ストリエーションの問題のないペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、原料溶液中にシリコンを含有させることにより、ストリエーションが解消されることを見出し、本発明を完成させた。

【0013】シリコンを用いることによりストリエーションが解消することの作用機序の詳細は明らかではないが、シリコンは化学的安定性が非常に高く、他の有機物と反応しないこと、及び非常に低い表面張力を有するため、ストリエーションが消滅するものと考えられる。

【0014】本発明の原料溶液はより具体的に各成分金属又は2以上の成分金属を含む金属化合物、その部分加水分解物並びにその部分重縮合物よりなる群から選ばれた1種又は2種以上の金属化合物を有機溶媒又は無機溶媒中に含有する溶液からなる。

【0015】本発明において、用いるシリコンとしては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル及びメチル水素シリコンオイルよりなる群から選ばれた1種又は2種以上、好ましくは、ポリジメ

チルシロキサン及び/又はジメチルシロキサン、或いは、ポリアルキレンオキシド変性シリコン、極性シリコン、ヒドロキシタイプシリコン、カチオンタイプシリコン及び両性タイプシリコンよりなる群から選ばれた1種又は2種以上、好ましくは、ポリアルキレンオキシド変性シリコンが挙げられる。

【0016】このようなシリコンの含有量は1000 ppm以下であることが好ましい。

【0017】本発明のペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液は、特に、PbとZr及び/又はTiを含有するペロブスカイト型酸化物薄膜を成膜するための原料溶液として好適である。

【0018】本発明のペロブスカイト型酸化物薄膜の形成方法は、このような本発明の原料溶液を基板に塗布した後、焼成することを特徴とする。

【0019】本発明のペロブスカイト型酸化物薄膜は、このような本発明の酸化物薄膜の形成方法により形成されたものである。

【0020】

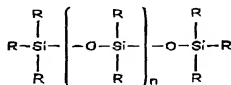
【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。

【0021】まず、本発明で用いるシリコンについて説明する。

【0022】シリコンとは無機質のシロキサン結合(Si-O-Si)を骨格としており、天然には存在しないポリマーで、その骨格構造、環含、側鎖の有機基を変えることにより、無色透明なオイル状物、弾性を示すゴム状物、加熱により硬化するレジンが得られる。特に、シリコンオイルの分子構造は次の通りであり、その反応性により非反応性シリコンと反応性シリコンとに大別される。

【0023】

【化1】



【0024】(Rはメチル基、エチル基、その他のアルキル基、フェニル基、水素、アラルキル基、プロピル基を介したポリアルキレンオキシ基、ヒドロキシ基、第四級アンモニウム基、ビニル基などを示す。)

非反応性シリコンオイルとしては、ポリジメチルシロキサンベースの一般オイル(ポリジメチルシロキサン又はジメチルシロキサン)と主な下記の特徴オイルがある。

【0025】Φ 耐熱性オイル

・ジメチルシロキサン-ジフェニルシロキサンポリマ

・ジメチルシロキサン-フェニルメチルシロキサンポリマ

リマー

- ・フェニルメチルシロキサンホモポリマー
- ・フェニルメチルシロキサン-ジフェニルシロキサンコポリマー

・フェニルメチルシロキサンオリゴマー (1, 1, 5, 5-テトラフェニル-1, 3, 3, 5-テトラメチルトリシロキサン)

・フェニルメチルシロキサンオリゴマー (1, 1, 3, 5, 5-ペンタフェニル-1, 3, 5-トリメチルトリシロキサン)

・テトラクロロフェニルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー

② 有機変性シリコンオイル

・アルキルメチルシロキサンコポリマー (ポリオクチルメチルシロキサン、ポリテトラデシルメチルシロキサン、ポリオクタデシルメチルシロキサン)

・アルキルメチルシロキサン-アラキルメチルシロキサンコポリマー (エチルメチル-2-フェニルプロピルメチル、ヘキシルメチル-2-フェニルプロピルメチル、デシルメチル-2-フェニルプロピルメチル、ドデシルメチル-2-フェニルプロピルメチル)

・アルキルメチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー (オクタデシルメチル-ジメチルシロキサン、トリアコンチルメチル-ジメチルシロキサン)

・ジアルキルシロキサンホモポリマー (ジシクロペンチルシロキサン)

③ フロロシリコンオイル

・ポリ (3, 3, 3-トリフルオロプロピルメチルシロキサン)

・3, 3, 3-トリフルオロプロピルメチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー

・ビス (トリデカフルオクチル) テトラメチルシロキサン

・フロロカーボン-フロロシリコーングリース

④ 親水性シリコンオイル

(1) ポリアルケンオキシド変性シリコン

・ジメチルシロキサン-エチレンオキシドブロックコポリマー

・ジメチルシロキサン- (プロピレンオキシド-エチレンオキシド) ブロックコポリマー

(2) 極性シリコン

・ (N-ビロリドンプロピル) メチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー

・シアノプロピルメチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー

(3) ヒドロキシ及びカチオンタイプシリコン

・ヒドロキシシリコン

・カチオンシリコン

(4) 両性タイプシリコン

・ドデシルメチルシロキサン-ヒドロキシポリアルキル

ンオキシプロピルメチルシロキサンコポリマー

⑤ 低温用シリコンオイル

・ジエチルシリコンオイル (トリエチルシロキシ末端ポリジエチルシロキサン)

・分岐シリコンオイル (トリエチルシロキシ末端ポリジエチルシロキサン)

また、主な反応性シリコンオイルは次の通りである。

【0026】<1> ビニルシリコン

・末端ビニルポリジメチルシロキサン

・ヒュームシリカ強化ビニル末端ポリジメチルシロキサン

・ビニル末端ジフェニルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー

・ビニル末端ポリフェニルメチルシロキサン

・ビニル末端トリクロロプロピルメチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー

・ビニル末端ジエチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー

・ビニルメチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー、トリメチルシロキシ基末端

・ビニルガム (ジメチルシロキサン)

・ビニルQレジンディスパーション

・ビニルメチルシロキサンホモポリマー

・ビニルT構造ポリマー

・ビニルメチルシロキサン三元ポリマー

・ビニルメチルシロキサンホモポリマー

<2> Hシリコン

・H末端ポリジメチルシロキサン

・メチルHシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー

・ポリメチルHシロキサン

・ポリエチルHシロキサン

・ポリフェニル (ジメチルHシロキシ) シロキサンH末端

・メチルHシロキサン-フェニルメチルシロキサンコポリマー

・メチルHシロキサン-オクチルメチルシロキサンコポリマー

・HシロキサンQレジン

<3> シラノールシリコン

・シラノール末端ポリジメチルシロキサン

・シラノール末端ジフェニルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー

・シラノール末端ポリジフェニルシロキサン

・シラノール末端ポリトリフロロプロピルメチルシロキサン

<4> アミノシリコン

・アミノプロピル末端ポリジメチルシロキサン

・アミノプロピルメチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー

・アミノプロピルメチルシロキサン-ジメチルシロキサン

ンコポリマー

・アミノエチルアミノイソブチルメチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー

・アミノエチルアミノプロピルメチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー

・(テトラメチルペリジニル)オキシプロピルメチルシロキサン

<5> エボキシシリコーン

・エボキシプロポキシプロピル末端ポリジメチルシロキサン

・(エボキシシクロヘキシルエチル)メチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー

<6> カルビノールシリコーン

・カルビノール(ヒドロキシ)末端ポリジメチルシロキサン

<7> メタクリレート・アクリレートシリコーン

・メタクリロキシプロピル末端ポリジメチルシロキサン

・アクリロキシプロピル末端ポリジメチルシロキサン

・(メタクリロキシプロピル)メチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー

・(アクリロキシプロピル)メチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー

・メタクリロキシプロピルT構造シロキサン

<8> メルカプトシリコーン

・(メルカプトプロピル)メチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー

<9> クロプロピルシリコーン

・(クロプロピル)メチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー

<10> カルボキシシリコーン

・(カルボキシプロピル)ジメチル末端ポリジメチルシロキサン

・コハク酸無水物末端ポリジメチルシロキサン

<11> 加水分解性シリコーン

・クロル末端ポリジメチルシロキサン

・ジアセトキシメチル末端ポリジメチルシロキサン

・ジメチルアミノ末端ポリジメチルシロキサン

・メトキシ末端ポリジメチルシロキサン

・メトキシメチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー(メトキシ末端分岐ポリマー)

<12> マクロマー：片末端反応性シリコーン

・ビニル片末端

・メタクリロキシ片末端

・カルビノール片末端

・エボキシ片末端

・アリールトリメチルシロキサン末端PEO

・メタクリロキシトリメチルシロキシ末端PEO

・カルボキシメチル片末端

<13> 反応性シリコーンエマルジョン

・シラノールエマルジョン

・ジアミノアルコキシシロキサンエマルジョン

<14> 水系-シルセスキオキサンオリゴマー

これらのシリコーンの中でも、常温で流動性のあるシリコーンオイル、例えば、25℃の粘度が10~10000cSt程度のシリコーンオイルが取り扱い性の面で好ましく、その中でも特に一般のシリコーンオイル(ポリジメチルシロキサン、ジメチルシロキサン)、親水性シリコーンオイルが、入手性、溶解性、純度、コストの面から適している。

【0027】これらのシリコーンは、予め調整されたものを用いても良く、原料溶液中でシリコーンを調整しても良い。原料溶液中でシリコーンを調整する場合には、次のようなシリコーン用触媒、修飾剤及び架橋剤を原料溶液中に配合することができる。

【0028】(1) Si-H付加反応用触媒

・白金カルボニルビニルメチル錯体

・白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体

・白金-シクロビニルメチルシロキサン錯体

・白金-オクテラルデヒド/オクタノール錯体

(2) ビニル付加シリコーン用修飾剤

(2-1) ヒドロシリル化の抑制剤, 調整剤

・1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン

・1, 3, 5, 7-テトラビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチル-シクロテトラシロキサン

(2-2) 接着向上剤

・アリルトリメトキシシラン

(2-3) 特殊架橋剤

・1, 3-ジフェニル-1, 1, 3, 3-テトラキス(ジメチルシロキシ)-ジシロキサン

(2-4) ゲル硬度及び指触乾燥度調節用希釈剤

・ポリジメチルシロキサン

・ポリオクチルメチルシロキサン

(3) 縮合硬化シリコーン用架橋剤

(3-1) アセトキシタイプ架橋剤

・ジ-tert-ブチルジアセトキシシラン

・エチルトリアセトキシシラン

・メチルトリアセトキシシラン

・メチルトリアセトキシシラン-エチルトリアセトキシシラン混合物

・ビニルトリアセトキシシラン

(3-2) アルコキシタイプ架橋剤

・ビス(トリエトキシシリル)エタン

・メチルトリエトキシシラン

・メチルトリメトキシシラン

・テラトリエトキシシラン

・テトラ- α -プロポキシシラン

・ビニルトリメトキシシラン

(3-3) オキシムタイプ架橋剤

・メチルトリス(メチルエチルケトキシム)シラン

・ビニルトリス(メチルエチルケトキシイミノ)シラン

(3-4) フェノキシ(アセトン)タイプ架橋剤

・ヒニルトリイソプロポキシシラン

(3-5) アミノ及びベンゾアミドタイプ架橋剤

・ビス(N-メチルベンゾアミド)エトキシメチルシラン

・トリス(シクロヘキシルアミノ)メチルシラン

このようなシリコーンの原料溶液中の含有量は1000ppm以下とするのが好ましい。シリコーンの含有量が1000ppmを超えるとSiを意図的に含有させない場合には、ペロブスカイト酸化物薄膜にSiのドーピング効果が認められる可能性があるため好ましくない。シリコーンの含有量が少な過ぎると十分なストリーション防止効果が得られないため、シリコーンは特に、原料溶液に対して1~100ppm添加するのが好ましい。

【0029】本発明で成膜するペロブスカイト型酸化物薄膜は、Pbを含有する酸化物材料である。かかるペロブスカイト型酸化物薄膜の例としては、PbとZr及び/又はTiとからなるペロブスカイト型酸化物薄膜(チタン酸シリコン酸鉛:PZT薄膜)が挙げられる。

【0030】この酸化物材料には、微量のドーパ元素を含有させることができる。ドーパ元素の例としては、Ca、Sr、Ba、Hf、Sn、Th、Y、Sm、Dy、Ce、Bi、Sb、Nb、Ta、W、Mo、Cr、Co、Ni、Fe、Cu、Si、Ge、U、Sc、V、P、Nd、Eu、Gd、Tb、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Laなどが挙げられ、その含有量は薄膜中の金属原子の原子分率で0.1以下とするのが好ましい。

【0031】本発明で用いる有機溶媒としては、アルコール、カルボン酸、エステル、ケトン、エーテル、シクロアルカン、芳香族系溶媒などが挙げられ、このうち、アルコールとしては、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、2-メチル-2-ペンタノールなどのアルカノール類、シクロヘキサノールといったシクロアルカノール類、ならびに2-メトキシエタノール、1-エトキシ-2-プロパノールといったアルコキシアルコール類が使用できる。

【0032】また、カルボン酸溶媒の例としては、n-酢酸、α-メチル酢酸、1-吉草酸、2-エチル酢酸、2, 2-ジメチル酢酸、3, 3-ジメチル酢酸、2, 3-ジメチル酢酸、3-メチルペンタン酸、4-メチルペンタン酸、2-エチルペンタン酸、3-エチルペンタン酸、2, 2-ジメチルペンタン酸、3, 3-ジメチルペンタン酸、2, 3-ジメチルペンタン酸、2-エチルヘキサノール、3-エチルヘキサノールなどが挙げられる。

【0033】エステル系溶媒としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸tert-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸n-アミル、酢酸sec-アミル、酢酸tert-アミル、酢酸

イソアミルなどが挙げられる。

【0034】ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルエトン、メチルイソブチルエトンが挙げられ、エーテル系溶媒としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテルといった鎖式エーテル、並びにテトラヒドロフラン、ジオキサンといった環式エーテルが挙げられる。また、シクロアルカン系溶媒としては、シクロヘキサン、シクロヘキサノールなどが挙げられ、芳香族系溶媒としては、トルエン、キシレンなどが挙げられる。

【0035】なお、本発明において、溶媒は上記有機溶媒に限らず、水、酢酸、硝酸、塩酸、アンモニアの水溶液等の無機溶媒であっても良い。

【0036】また、本発明においては、原料溶液中に安定化剤としてβ-ジケトン類を配合するのが好ましく、安定化剤の配合により、原料溶液の加水分解速度、重合速度が抑えられ、その保存安定性が改善される。この場合、安定化剤としてのβ-ジケトン類の添加量は、原料溶液中に存在する金属元素の合計原子数に対するβ-ジケトン類の分子数で0.1~5倍の量が好ましく、より好ましくは0.2~3倍である。β-ジケトン類は添加量が多すぎると安定性の低下が危惧され、少なすぎるとβ-ジケトン類の効果が十分に得られない。使用するβ-ジケトン類としては、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルアセトン、ジイソブチルメタン、ジヒパロイルメタン、3-メチルペンタン-2, 4-ジオン、2, 2-ジメチルペンタン-3, 5-ジオン、ヘプタフルオロブタノイルヒパロイルメタン、トリフルオロアセチルアセトン等が挙げられるが、これらの中でも特に経済性、膜の緻密性、ハロゲン化物を含まない等の観点からアセチルアセトンが望ましい。

【0037】安定化剤としてのβ-ジケトン類は、原料溶液の製造工程との段階で添加しても良いが、後述する共沸蒸留を行う場合には、この蒸留後に添加するのが好ましい。また、金属アルコキシドの部分加水分解を行う場合には、その前にβ-ジケトン類を添加しておく方が、加水分解速度の制御が容易なことから好ましい。なお、β-ジケトン類を添加した場合には、蒸留後の加水分解を促進させるために、原料溶液に少量の水を添加しても良い。

【0038】本発明のペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液は、シリコーンを配合すること以外は常法に従って調製することができる。

【0039】原料金属化合物としては、各成分金属又は2以上の成分金属を含む金属化合物、その部分加水分解物並びにその部分重合化合物を用いることができるが、特に好ましい金属化合物は、加水分解性又は熱分解性の有機金属化合物である。例えば、アルコキシド、有機酸塩、β-ジケトン錯体などが代表例であるが、金属錯体については、アミン錯体をはじめとして、各種の他の錯体も利用できる。ここでβ-ジケトンとしては、アセテ

ルアセトン(=2, 4-ペンタンジオン)、ヘプタフルオロブタノイルヒパロイルメタン、ジヒパロイルメタン、トリフルオロセチルアセトン、ベンゾイルアセトンなどが挙げられる。

【0040】原料として好適な有機金属化合物の具体例を示すと、鉛化合物及びタンタン化合物としては酢酸塩(酢酸鉛、酢酸ランタン)などの有機酸塩並びにジシロプロボキシ鉛などのアルコキシドが挙げられる。タンタン化合物としては、テトラエトキシタン、テトライソプロボキシタン、テトラノボトキシタン、テトラノボトキシタン、テトラノボトキシタン、ジメトキシジシロプロボキシタンなどのアルコキシドが好ましいが、有機酸塩又は有機金属錯体も使用できる。ジルコニウム化合物は上記タンタン化合物と同様である。

【0041】なお、原料の金属化合物は、上述のような1種類の金属を含有する化合物の他に、2種以上の成分金属を含有する複合化した金属化合物であってもよい。かかる複合化金属化合物の例としては、 PbO 、 $Ti(O_2C_2H_5)_2$ 、 PbO 、 $Zr(O_2C_2H_5)_2$ などが挙げられる。

【0042】本発明では、特に、Ti原料化合物としてタンタルコキシドを、Zr原料化合物としてジルコニウムアルコキシドを、また、Pb原料化合物として酢酸鉛3水和物及び/又は酢酸鉛無水物をそれぞれ用いることが好ましい。

【0043】本発明では、これらの各成分金属の原料として使用する金属化合物を、有機溶媒又は無機溶媒に溶解し、好ましくは、安定化剤としてβ-ジケトン類を添加して、更にシリコンを添加して、形成するペロブスカイト型酸化物薄膜の複合金属酸化物(2以上の金属を含有する酸化物)の前駆体を含有する原料溶液を調製する。

【0044】原料溶液中に含有させる各金属化合物の割合は、成膜しようとするペロブスカイト型酸化物薄膜の金属原子比とほぼ同じでよい。但し、一般に鉛化合物は揮発性が高く、金属酸化物に変化させるための加熱中又は結晶化のための焼成中に蒸発による鉛の欠損が生じることがある。そのため、この欠損を見越して、鉛をやや過剰(例えば、2～20%過剰)に存在させてもよい。この鉛の欠損の程度は、鉛化合物の種類や成膜条件によって異なり、予め実験により求めることができる。

【0045】なお、原料溶液の金属化合物濃度は特に制限されず、利用する塗布法や部分加水分解の有無によっても異なるが、一般に金属酸化物換算の合計金属含有量として0.1～2.0重量%の範囲が好ましい。

【0046】金属化合物をシリコンと共に有機溶媒又は無機溶媒中に溶解させた溶液は、そのまま原料溶液としてゾルゲル法等による成膜に使用することができる。或いは、塗膜を促進させるため、この溶液を加熱して、加水分解性の金属化合物(例えば、アルコキシド)を部

分加水分解ないし部分重合させて成膜に使用してもよい。即ち、この場合には、原料溶液は、少なくとも一部の金属化合物については、その部分加水分解物及び/又は部分重合物を含有することになる。

【0047】部分加水分解のための加熱は、温度や時間を制御して、完全に加水分解が進行しないようにする。完全に加水分解すると、原料溶液の安定性が著しく低下し、ゲル化し易くなる上、均一な成膜も困難となる。加熱条件としては、温度80～200℃で、0.5～5.0時間程度が適当である。加水分解中、加水分解物がM-O-結合(M=金属)により部分的に重合することがあるが、このような重合は部分的であれば許容される。

【0048】原料溶液が、金属アルコキシドと金属カルボン酸塩の両者を含有する場合には、金属アルコキシドと混合する前に、金属カルボン酸塩に付随する結晶水を除去しておくことが好ましい。この結晶水の除去は、金属カルボン酸塩に水をまず溶媒に溶解させ、この溶液を蒸留して溶媒との共沸蒸留により脱水することにより実施できる。従って、この場合の溶媒は水と共沸蒸留可能なものを使用する。金属カルボン酸塩の結晶水を除去せずに金属アルコキシドと混合すると、金属アルコキシドの加水分解が進行しすぎたり、その制御が困難となることがあり、部分加水分解後に沈殿を生ずることがある。

【0049】このような本発明のペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液によれば、従来のゾルゲル法等と同様にして、本発明の方法に従って、次のような手順に従ってペロブスカイト型酸化物薄膜を成膜することができ、

【0050】まず、本発明のペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液を基板上に塗布する。塗布は、スピンコーティングにより行うのが一般的であるが、ロール塗布、噴霧、浸漬、カーテンフローコート、ドクターブレードなど他の塗布法も適用可能である。塗布後、塗膜を乾燥させ、溶媒を除去する。この乾燥温度は溶媒の種類によっても異なるが、通常は80～200℃程度であり、好ましくは100～180℃の範囲でよい。但し、原料溶液中の金属化合物を金属酸化物に転化させるための次工程の加熱の際の昇温中に、溶媒は除去されるので、塗膜の乾燥工程は必ずしも必要とされない。

【0051】その後、焼成工程として、塗布した基板を加熱し、有機金属化合物を完全に加水分解又は熱分解させて金属酸化物に転化させ、金属酸化物からなる膜を形成する。この加熱は、一般に加水分解の必要なゾルゲル法では水蒸気を含んでいる雰囲気、例えば、空気又は含水蒸気雰囲気(例えば、水蒸気を含有する酸素雰囲気)中で行われ、熱分解させるMOD法では含酸素雰囲気中で行われる。加熱温度は、金属酸化物の種類によっても異なるが、通常は150～550℃の範囲であり、好ましくは、300～450℃である。加熱時間は、加水分

解及び熱分解が完全に進行するように選択するが、通常は1分ないし2時間程度である。

【0052】ゾルゲル法等の場合は、1回の塗布で、ペロブスカイト型酸化物薄膜に必要な膜厚とすることは難しい場合が多いので、必要に応じて、上記の塗布と(乾燥と)仮焼を繰返して、所望の膜厚の金属酸化物の膜を得る。こうして得られた膜は、非晶質であるか、結晶質であっても結晶性が十分であるので、分極性が低く、強誘電体薄膜として利用できない。そのため、最後に結晶化アニール工程として、その金属酸化物の結晶化温度以上の温度で焼成して、ペロブスカイト型の結晶構造を持つ結晶質の金属酸化物薄膜とする。なお、結晶化のための焼成は、最後に一度で行うのではなく、各塗布した塗膜ごとに、上記の仮焼に続けて行ってもよいが、高温での焼成を何回も繰返す必要があるため、最後にまとめて行う方が経済的には有利である。

【0053】この結晶化のための焼成温度は通常は500〜800℃の範囲であり、例えば500〜750℃である。従って、基板としては、この焼成温度に耐える程度の耐熱性を有するものを使用する。結晶化のための焼成(アニール)時間は、通常は1分から2時間程度であり、焼成雰囲気は特に制限されないが、通常は空気又は酸素である。

【0054】このようなペロブスカイト型酸化物薄膜の形成に用いられる耐熱性の基板材料としては、シリコン(単結晶又は多結晶)、白金、ニッケルなどの金属類、酸化ルテニウム、酸化イリジウム、ルテニウム酸ストロンチウム(SrRuO_3)又はコバルト酸ランタニウム($\text{La}_2\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3$)などのペロブスカイト型導電性酸化物など、石英、酸化アルミニウム、酸化チタンなどの無機化合物が挙げられる。キャパシタ-膜の場合には、基板は下部電極であり、下部電極としては、例えば、Pt、Pt/Ti、Pt/Ir、Pt/Ru、 RuO_2 、Ru/RuO₂、RuO₂/Ru、Ir、IrO₂、Ir/IrO₂、Pt/Ir、Pt/Ru、 $\text{La}_2\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3$ などのペロブスカイト型導電性酸化物などとなることができる(なお、「/」を用いた2層構造のものは「上層/下層」として示してある。)

【0055】このようにして成膜される本発明のペロブスカイト型酸化物薄膜の膜厚は、誘電体デバイスの用途によっても異なるが、通常は500〜4000Å程度の範囲が好ましく、得られた強誘電体薄膜は、各種の誘電体デバイスに有用である。

【0056】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をよ

り具体的に説明する。

【0057】なお実施例及び比較例で用いた原料金属化合物は次の通りである。

【0058】Pb原料化合物：酢酸鉛3水和物

La原料化合物：酢酸ランタン1.5水和物

Ti原料化合物：チタンテトライソプロポキシド

Zr原料化合物：ジルコニウムテトラn-ブトキシド

実施例1〜8、比較例1〜4

反応容器内で酢酸鉛3水和物と酢酸ランタン1.5水和物とを表1に示す溶媒に溶解し、結晶水を共沸脱水した後(脱水後に酢酸鉛の沈殿が生じる場合があるが、沈殿があっても良い)、更に、溶媒を希釈し(酢酸鉛は完全に溶解しなくても良い)、次いで、ジルコニウムテトラn-ブトキシドとチタンテトライソプロポキシドを添加して、金属原子比がPb/La/Zr/Ti=110/1/52/48となるように調合した(この時点で金属化合物が完全に溶解していなくても良い)。

【0059】この液を真空雰囲気中で3時間蒸発した後(この時点で金属化合物は完全に溶解される)、安定化剤としてアセチルアセトン原料溶液中に存在する金属元素の合計原子数に対して1倍の分子数となる量添加した。

【0060】その後、真空雰囲気中で3時間蒸発した後、更に溶媒を少量添加して濃度調整した後、表1に示すシリコンを表1に示す量添加して(ただし、比較例1〜4ではシリコン添加せず)酸化物換算で5重量%濃度の金属化合物を含有するゾルゲル液を得た。

【0061】このゾルゲル液をPt(2000Å)/SiO₂(5000Å)/Si(100)ウェーハの基板の上にスピコート法により塗布し(3000rpm、15秒)、400℃で5分間空気で仮焼した。この塗布、仮焼を6回繰返して行った後、700℃で1分間酸素雰囲気中で焼成して結晶化アニール処理して強誘電体薄膜を形成した。

【0062】この強誘電体薄膜のX線回折像により、薄膜のペロブスカイト相への結晶化の有無を調べ、結果を表1に示した。

【0063】また、膜のストリエーションについては、各ゾルゲル液をPt(2000Å)/SiO₂(5000Å)/Si(100)ウェーハの基板の上にスピコート法により塗布し(2000rpm、3000rpm、4000rpm、15秒)、400℃で5分間空気で仮焼したもの(1回塗り)について光学顕微鏡で観察することにより調べた。

【0064】

【表1】

例	溶媒	シリコーン		ストリエーションの有無	ペロブスカイト相への結晶化の有無
		種類※1	添加量※2 (ppm)		
実施例	1 プタノール	A	10	全回転域で無し	有り
	2 水酢酸	A	10		有り
	3 エタノールセテート	A	10		有り
	4 ブチルアセテート	A	10		有り
	5 プタノール	B	100		有り
	6 水酢酸	B	100		有り
	7 エタノールセテート	B	100		有り
	8 ブチルアセテート	B	100		有り
比較例	1 プタノール	—	0	※3	有り
	2 水酢酸	—	0	全回転域で有り	有り
	3 エタノールセテート	—	0		有り
	4 ブチルアセテート	—	0		有り

※1 シリコーンA:ポリジメチルシロキサン
(25℃の粘度100cSt)

シリコーンB:ジメチルシロキサン-エチレンオキシドブロックコポリマー
(非シロキサン50～55%, 分子重3000, 25℃の粘度100cSt,
CAS≒66936-54-5)

※2 溶液に対する添加量

※3 3000rpmで無し, 2000, 4000rpmで有り

【0065】表1より、シリコーンを配合することにより、成膜性や結晶化等に悪影響を及ぼすことなく、ストリエーションを解消することができることがわかる。

【0066】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明によれば、経

時安定性、成膜後の酸化物特性が良好である上に、特に塗布後のストリエーションの閾値のないペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液により、高特性ペロブスカイト型酸化物薄膜が提供される。

フロントページの続き

72)発明者 曾山 信幸
兵庫県三田市テクノパーク12-6 三菱マ
テリアル株式会社三田工場内

Fターム(参考) 4G042 DA02 DB10 DB11 DC01 DD02
D010 DE08 DE14
4G048 AA02 AA03 AB02 AB05 AC02
AD02 AD08 AE05 AE08
4H049 VN01 VN04 VN05 VN06 VP01
VP10 VQ02 VQ07 VQ19 VQ31
VQ79 VR22 VR42 VU28 VU31
5G303 AA10 AB20 BA03 BA07 CA01
CA09 CA11 CB25 CB35 CB39
CD04 DA02